

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年10 月9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/083524 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02B 1/10, B32B 27/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03968

(22) 国際出願日: 2003 年3 月28 日 (28.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-096917 2002 年3 月29 日 (29.03.2002) JP  
特願2002-202655 2002 年7 月11 日 (11.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 真人

(KAWANO, Mahito) [JP/JP]; 〒780-0066 高知県 高知市 比島町2丁目16番32号 藤マンション17号 Kochi (JP). 前田 清成 (MAEDA, Kiyoshige) [JP/JP]; 〒523-0867 滋賀県 近江八幡市 魚屋町元14番地 Shiga (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

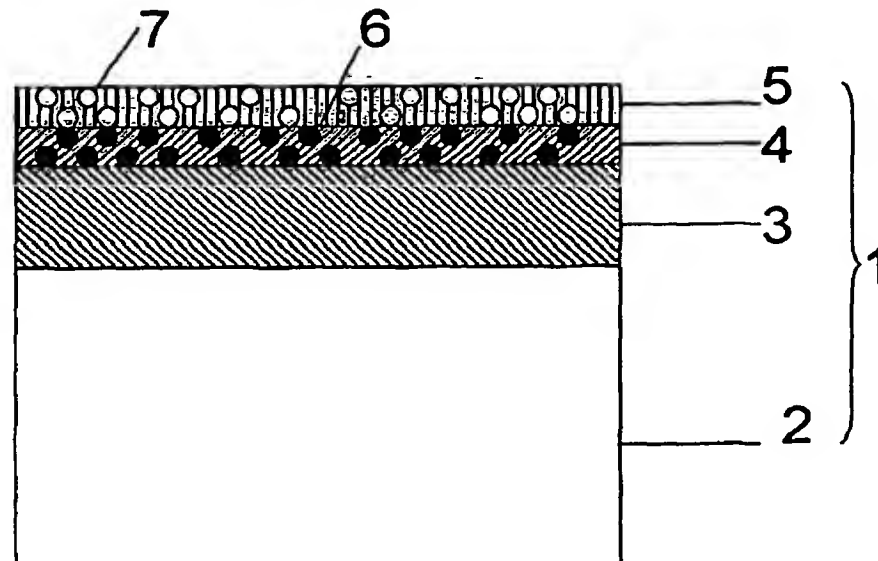
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED FILM, FILTER FOR DISPLAY, AND DISPLAY

(54) 発明の名称: 積層フィルム、ディスプレイ用フィルター、およびディスプレイ



(57) Abstract: A laminated film having a base film (a) and, laminated on at least one surface thereof, a hard coat layer containing a (meth)acrylate compound (b), an electroconductive layer containing electroconductive particles (c) and a resin layer containing a fluorine-containing compound (d), characterized in that the resin layer (d) has a surface having fine irregularities, the irregular surface has an arithmetic mean roughness (Ra value) of 0.003 to 0.025  $\mu\text{m}$ , and the surface of the laminated film exhibits a reflectivity of less than 2%; a filter for a display and a display using the laminated film. The laminated film is a preventive film for reflection prepared by laminating a thin film of a low refractivity and a thin film of a high refractivity, which is advantageous in that it is enhanced in the surface hardness of the thin film of a low refractivity and thereby is improved in the resistance to scrubbing, and also exhibits low reflection and excellent transparency.

[続葉有]

WO 03/083524 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 低屈折率と高屈折率の薄膜を積層した反射防止フィルムにおいて、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとその積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルターおよびディスプレイを提供する。基材フィルム(a)の少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層(b)、導電性粒子を含有する導電層(c)、フッ素化合物を含有する樹脂層(d)を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層(d)の表面に微細な凹凸を有し、該凹凸の算術平均粗さRa値が、 $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.025\mu\text{m}$ 以下で、かつ該積層フィルム表面の反射率が2%未満である積層フィルム、その積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルターおよびディスプレイである。

## 明 細 書

積層フィルム、ディスプレイ用フィルター、およびディスプレイ

## 技術分野

本発明は、たとえばブラウン管（CRT）、液晶表示素子（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）などのディスプレイ表示面に配される反射防止フィルム用として、特に耐擦過性、透明性に優れた積層フィルムおよびディスプレイ用フィルターに関するものである。

## 背景技術

テレビ、パソコンモニター等のディスプレイの表示装置では、太陽光や蛍光灯等の外光が表面に反射ならびに映り込むため、表示画像が見にくくなる問題がある。この問題を解決するために、特開平12-329905号公報や特開平13-264508号公報で提案のように表面に凹凸を設け外光を乱反射させたり、低屈折率と高屈折率の薄膜を交互に積層して光の反射を防止する方法が行なわれている。

しかしながら、外光を乱反射させる方法では、ディスプレイ上の画像がぼやけて見えるため、問題が新たに生ずる。また、特開平4-355401号公報、特開平11-92750号公報や特開平11-174971号公報で提案のように、表層に低屈折率の含フッ素化合物を設ける方法では、フッ素化合物の表面硬度が低く、耐擦過性がないため、ディスプレイ組立時あるいは表面の清掃時に傷が入り画像がぼやけて見える問題があった。

## 発明の開示

本発明の目的は、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとその製造方法を提供することにある。

本発明の積層フィルムは、かかる課題を解決するために主として次の構成を有

する。すなわち、基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性粒子を含有する導電層（c）、フッ素化合物を含有する樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）の表面に微細な凹凸を有し、該凹凸の算術平均粗さ $R_a$ 値が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.025\mu\text{m}$ 以下、かつ該樹脂層（d）側の積層フィルム表面の反射率が2%未満であることを特徴とする積層フィルムである。

また、本発明のディスプレイ用フィルムは、主として次の構成を有する。すなわち、上記積層フィルムの樹脂層（d）の反対面の基材フィルム側に粘着層または接着剤層を設け、粘着層または接着剤層面に保護フィルムを貼着してなるディスプレイ用フィルムである。

また、本発明のディスプレイ用フィルターは、主として次の構成を有する。すなわち、上記積層フィルムを粘着層または接着剤層を介して、ディスプレイ面の表面に貼着してなるディスプレイ用フィルターである。

さらに、本発明のプラズマディスプレイパネル用前面保護板は、主として次の構成を有する。すなわち、上記積層フィルムを、粘着層または接着剤層を介して、プラズマディスプレイパネル用前面板の表面に貼着してなるプラズマディスプレイ用前面保護板である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の積層フィルムの積層構造を模式的に示すフィルム断面図の一例である。

第2図は本発明の積層フィルムを用いたPDP前面板の形態図の一例である。

符号1は積層フィルム、符号2は基材フィルム、符号3はハードコート層、符号4は導電層、符号5は樹脂層、符号6は導電性粒子、符号7はシリカ微粒子、符号8はプラズマディスプレイ用前面保護板、符号9は電磁波シールド機能をもったガラス、符号10は粘着層である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の積層フィルムは、基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）

アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性粒子を含有する導電層（c）、フッ素化合物を含有する樹脂層（d）を積層してなるものである。

本発明の積層フィルムにおいて、（1）樹脂層（d）表面の凹凸の算術平均粗さR<sub>a</sub>値が、0.003 μm以上、0.025 μm以下、かつ該樹脂層（d）側の積層フィルム表面の反射率が2%未満であり、かつ（2）積層フィルムのヘイズが3%未満であること、（3）基材フィルム（a）がエステル、オレフィン、アセテート、スチレン、カーボネート、スルホン、エーテルエチルケトン、イミド、フッ素、ナイロン、アクリレート、脂環族オレフィンから選ばれる一つを構成単位とするポリマーから構成されること、（4）基材フィルム（a）がエステル、アセテート、アクリレートから選ばれる一つを構成単位とするポリマーからなること、（5）導電層（c）の層厚みが0.01 μm～1.0 μmで構成されること、（6）導電層（c）の導電性粒子の含有量が70重量%～90重量%から構成されること、（7）樹脂層（d）が、粒子径0.001 μm～0.2 μmのシリカ微粒子を含有する組成物から構成されること、（8）シリカ微粒子が2成分以上の粒径分布を有する組成物から構成されること、（9）樹脂層（d）が、（一般式）R<sup>(1)</sup><sub>a</sub>R<sup>(2)</sup><sub>b</sub>SiX<sub>4-(a+b)</sub>で表されるシランカップリング剤またはその加水分解物またはその反応物を含有してなる組成物から構成されること。（ここで、R<sup>(1)</sup>、R<sup>(2)</sup>は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、ないしシアノ基などを有する炭化水素基である。Xはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基であり、a、bは各々0、1または2で、かつ、a+bが1、2または3である。）（10）樹脂層（d）のフッ素化合物がアルコキシシリル基を含有する組成物から構成されること、（11）上記の積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルム、（12）上記のディスプレイ用フィルムを用いたディスプレイ、（13）上記の積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルター、（14）上記の積層フィルムを用いたプラズマディスプレイパネル用前面保護板、（15）上記のプラズマディスプレイパネル用前面保護板を用いたプラズマディスプレイからなることはそれぞれ好ましい態様であり、本発明の目的効果を一層

発揮することができる。

以下、さらに詳細に説明する。

本発明における基材フィルム（a）は、表示装置用の部材（以下表示部材と称する）として用いるためには、光線透過率が高く、ヘイズ値が低いことが好ましい。例えば、波長400～800nmでの光線透過率は好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上であり、また、ヘイズ値は好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。これら条件の一方又は両方を満たさない場合には、表示部材として用いたときに、画像の鮮明性に欠ける傾向がある。また、このような効果を発揮する点で、光線透過率の上限値は99.5%程度まで、またヘイズ値の下限値は0.1%程度までが作りうる可能な範囲である。

基材フィルム（a）を構成する樹脂素材は、特に限定されるものではなく、公知のプラスチック基材フィルムに用いられる樹脂素材の中から適宜選択して用いることができる。このような基材フィルム（a）用の樹脂素材として、例えば、エステル、エチレン、プロピレン、ジアセテート、トリアセテート、スチレン、カーボネート、メチルペンテン、スルホン、エーテルエチルケトン、イミド、フッ素、ナイロン、アクリレート、脂環族オレフィン系などから選ばれる一つを構成単位とするポリマーまたは共重合ポリマが挙げられる。

これらの樹脂の中でも、ポリエチレンテレフタレート等のエステル系、トリアセチルセルロース等のアセテート系、およびポリメチルメタクリレート等のアクリレート系から選ばれる一つを構成単位とするポリマーまたは共重合ポリマが、透明性強度および厚みの均一性に優れており好ましく用いられる。特に、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、エステル系を構成単位とするポリマーからなる基材フィルム（a）が特に好ましい。

このようなポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス（2-クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。また、これらのポリエステルには、さらに他のジカルボン酸成分やジオール成分が20モル%以下であれば共重合されていてもよい。中でも品質、経済性等を総合的に判断すると、ポリエチレンテレフタレートが特に好ま

しい。

これら構成樹脂成分は1種のみ用いても、2種以上併用してもいずれでもよい。

また、本発明で用いられる基材フィルム（a）の厚みは特に限定されるものではないが、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、通常5～800 $\mu$ m、好ましくは10～250 $\mu$ mである。また、2枚以上のフィルムを公知の方法で貼り合わせたものでもよい。

また、この基材フィルム（a）は、ハードコート層（b）を設ける前に、各種表面処理（例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、火焰処理、エッチング処理、あるいは粗面化処理など）を施したものでよい。または、接着促進のために基材フィルム（a）の表面に下塗り層としてコーティング（例えばポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ポリウレタンアクリレート系、ポリエポキシアクリレート系、チタネート系化合物などのコーティング）を行った後に、ハードコート層（b）を設けてもよい。特に、親水基含有ポリエステル樹脂にアクリル系化合物をグラフト化させた共重合体と架橋結合剤とからなる組成物を下塗りしたものは、接着性が向上し、耐熱性、耐水性などの耐久性に優れるので、基材フィルム（a）として好ましい。

本発明におけるハードコート層（b）は、基材フィルム（a）の上に形成され、（メタ）アクリレート化合物を含むことが必須である。（メタ）アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などの単官能アクリレート化合物が挙げられる。さらに、（メタ）アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能（メタ）アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。多官能（メタ）アクリレートの具体例には、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ

サ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用してもよい。

本発明におけるハードコート層（b）を形成するための構成樹脂成分には、ハードコート層（b）の硬度の向上を目的として、さらに、アルキルシリケート類およびその加水分解物、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含有させてもよい。

ハードコート層（b）の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、通常 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。ハードコート層（b）の厚さが、 $2\mu\text{m}$ 未満では、表面硬度が不十分で傷が付きやすく好ましくない。また、 $50\mu\text{m}$ を超える場合は、透明性が低下しヘイズ値が高くなり易く、また硬化膜が脆くなり、フィルムを折り曲げたときにハードコート層（b）にクラックが入りやすくなるため好ましくない。

本発明における導電層（c）は、ハードコート層（b）の上に形成され、導電性粒子（B）とバインダー成分（A）を含むことが必須である。

本発明でいう導電性粒子とは、金属微粒子、あるいは金属酸化物微粒子をさす。中でも金属酸化物微粒子は透明性が高く好ましい。金属酸化物微粒子としては錫含有酸化アンチモン粒子（ATO）、亜鉛含有酸化アンチモン粒子、錫含有酸化インジウム粒子（ITO）、酸化亜鉛／酸化アルミニウム粒子、酸化アンチモン粒子等が特に好ましく、より好ましくは錫含有酸化インジウム粒子（ITO）、錫含有酸化アンチモン粒子（ATO）である。

導電性を構成する粒子は、平均1次粒子径（BET法により測定される球相当径）が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子が好適に使用されるが、より好ましくは、 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ の粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、この範囲を超えると生成される被膜（導電層（c））の透明性を低下させ、この範囲未満では、該粒子が凝集し易く生成被膜（導電層（c））のヘイズ値が増大し、いずれの場合も、所望のヘイズ値を得ることが困難になる。

導電層（c）を構成するバインダー成分（A）は、（メタ）アクリレート化合



物が用いられる。(メタ)アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させるため好ましく、さらに、

(メタ)アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能(メタ)アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートや、トリメチロールプロパントリ

(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリスー(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌル酸エステルトリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の4官能以上の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

導電層(c)を構成するバインダー成分(A)は、粒子の分散性を向上させるため、カルボキシル基や、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する(メタ)アクリレート化合物が使用できる。具体的には、酸性官能基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸などの不飽和カルボン酸、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等のリン酸(メタ)アクリル酸エステル、2-スルホエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。その他、アミド結合、ウレタン結合、エーテル結合などの極性を持った結合を有する(メタ)アクリレート化合物が使用できる。さらに、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー等の、ウレタン結合を有している樹脂であれば、極性も高く粒子の分散性がよくなるので特に好ましい。

本発明でハードコート層(b)および導電層(c)を形成する際に、塗布したバインダー成分の硬化を進めるために開始剤を使用してもよい。該開始剤としては、塗布したバインダー成分を、ラジカル反応、アニオン反応、カチオン反応等による重合および/または架橋反応を開始あるいは促進せしめるものであり、従来から公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的には、ソジウムメチルジチオカーバメイトサルファイド、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチア

ゾイルモノサルファイド及びジサルファイド等のサルファイド類；チオキサント  
ン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチル  
チオキサントン等のチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アゾビスイソブチロニ  
トリル等のアゾ化合物；ベンゼンジアゾニウム塩等のジアゾ化合物；ベンゾイン、  
ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジメ  
チルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、 $\alpha$ -ブ  
チルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、  
2-アミノアントラキノン、2-クロロアントラキノン等の芳香族カルボニル化  
合物；p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、  
D-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、p-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピル  
等のジアルキルアミノ安息香酸エステル；ベンゾイルパーオキシaid、ジ- $\alpha$ -  
ブチルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、クメンハイドロパーオキシaid  
等の過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジ  
ン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン等のアクリジン誘導体；  
9,10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン、10-メ  
トキシベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；6,4',4''-トリメトキシ  
-2,3-ジフェニルキノキサリン等のキノキサリン誘導体；2,4,5-トリ  
フェニルイミダゾイル二量体、2-ニトロフルオレン、2,4,6-トリフェニ  
ルピリリウム四弗化ホウ素塩、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-1,  
3,5-トリアジン、3,3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケトン、  
2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、オリゴ  
（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-（1-メチルビニル）フェニル）プロ  
パノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニ  
ル）-ブタノン等が挙げられる。

また、本発明でハードコート層（b）および導電層（c）を形成する際に、上  
記開始剤の、酸素阻害による感度の低下を防止するために、光重合開始剤にアミ  
ン化合物を共存させてもよい。このようなアミン化合物としては、例えば、脂肪  
族アミン化合物や、芳香族アミン化合物等の不揮発性のものであれば、特に限定  
されない。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等が適切

である。

本発明において、導電層(c)の構成成分の配合割合は、バインダー成分(A)と粒子(B)との重量割合[(A)/(B)]が10/90~30/70であることが必要で、好ましくは15/85~25/75である。粒子(B)が前記範囲より少ないと、得られる膜は透明性十分であっても導電性が悪くなり、逆に多過ぎると得られる膜の各種物理的、化学的強度が悪くなるので好ましくない。光重合開始剤の量は、バインダー成分(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは1.0~15.0重量部の範囲で添加される。0.1重量部未満では、光重合が遅くなり、硬度及び耐擦過性を満足させるために長時間の光照射を必要とする傾向にあり、時には未硬化となり易い。一方、20重量部を超えて添加すると、塗膜の導電性、耐摩耗性、耐候性等の機能が低下し易い。

本発明の導電層(c)の構成成分は、以上説明したバインダー成分(A)、粒子(B)、光重合開始剤を必須構成成分とし、更に必要に応じて、例えば、重合禁止剤や、硬化触媒、酸化防止剤、分散剤、レベリング剤、シランカップリング剤等の各種添加剤を含有してもよい。

本発明では、この導電層(c)の構成成分に、導電性の付与を目的としてポリピロールおよびポリアニリン等の導電性ポリマー、金属アルコレートおよびキレート化合物などの有機金属化合物を、さらに含有させることができる。また、この導電層(c)の構成成分に、表面硬度の向上を目的として、アルキルシリケート類およびその加水分解物、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を、さらに含有させることもできる。

本発明の導電層(c)によって所望水準の帯電防止性が付与されるためには、該導電層(c)の表面抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以下である。

本発明における導電層(c)は、鮮明性、透明性の点から、全光線透過率が好ましくは40%以上、さらに好ましくは60%以上の層である。

本発明における樹脂層(d)は、導電層(c)の上に形成され、フッ素化合物

を含むことが必須である。本発明に用いられるフッ素化合物は熱または電離放射線により架橋するフッ素化合物が好ましい。架橋するフッ素化合物としては、不飽和基を有する含フッ素モノマーや架橋性基を有するフッ素ポリマーあるいは、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとを構成単位とする含フッ素系共重合体を用いても良い。

特に主鎖中にビニルエーテル構造を有する含フッ素系共重合体から構成されるものが好ましい。含フッ素系共重合体は、フッ素含量が30重量%以上であって、ポリスチレン換算による数平均分子量が500以上、好ましくは5000以上であるフッ素含有オレフィン鎖を有することが好ましい。

この含フッ素系共重合体は、含フッ素化合物及びビニルエーテル含有化合物を含む硬化性組成物を重合反応させることによって得られるものであり、好ましくは、フッ素含有オレフィン化合物、このフッ素含有オレフィン化合物と共重合可能なビニルエーテル含有化合物、及び、必要に応じて配合される反応性乳化剤からなる硬化性組成物を重合反応させることにより得ることができる。

含フッ素系共重合体を形成するために用いる硬化性組成物には、反応性乳化剤を一成分として含有させることが好ましい。この反応性乳化剤成分を用いることにより、塗布液中に含まれる含フッ素系共重合体を、良好な塗布性およびレベリング性をもって塗布することができる。この反応性乳化剤としては、特にノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。

樹脂層(d)を構成する含フッ素系共重合体において、フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位は20～70モル%、好ましくは25～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位の割合が20モル%未満では、得られる含フッ素系共重合体中のフッ素含量が過少となりやすいので、得られる樹脂層(d)は屈折率が十分に低いものとならない。一方、フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、塗布液の均一性が悪化して均質な塗布皮膜の形成が難しくなるし、また、透明性および基材への密着性が低くなり好ましくない。

含フッ素系共重合体において、ビニルエーテル構造含有化合物成分に由来する

構造単位は10～70モル%、好ましくは15～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。ビニルエーテル構造含有化合物成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、塗布液の均一性が悪化して均質な塗布皮膜の形成が難しくなり、70モル%を超えると得られる樹脂層(d)は、透明性および低反射率の光学特性が悪化したものとなりやすく好ましくない。

また、このビニルエーテル構造含有化合物成分として、水酸基またはエポキシ基などの反応性官能基を含有する単量体を使用することにより、得られる硬化性樹脂組成物を塗布剤として用いた場合の硬化膜の強度を向上させることができるので好ましい。水酸基またはエポキシ基を含有する単量体の全単量体における割合は0～20モル%であり、好ましくは1～20モル%、さらに好ましくは3～15モル%である。この割合が20モル%を超えると、得られる樹脂層(d)は光学的特性が悪化しやすく、また、硬化膜が脆弱なものとなりやすい。

反応性乳化剤を含む含フッ素系共重合体において、反応性乳化剤成分由来の構成単位の割合は、通常0～10モル%であり、好ましくは0.1～5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる樹脂層(d)が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、また、塗布剤の耐湿性が低下するため好ましくない。

本発明における樹脂層(d)には、含フッ素系共重合体の他にさらに、架橋性化合物を配合することが好ましく、所望の硬化性を付与し、硬化特性を改善するために有効である。

該架橋性化合物としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール、アルキルシリケート類およびその加水分解物等の各種水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。該架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素化合物中に存在する水酸基またはエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシアルキルアミノ基およびアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方または両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られてい

るものであり、具体的には、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基およびアルコキシ化メチル基のいずれか一方または両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反応させて得られるメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、またはそれらの誘導体が好ましく、特に硬化性樹脂組成物に良好な保存安定性が得られる点、および良好な反応性が得られる点でアルコキシ化メチルメラミンが好ましい。架橋性化合物として用いられるメチロール化メラミンおよびアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば文献「プラスチック材料講座

〔8〕ユリア・メラミン樹脂」（日刊工業新聞社）に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。また、尿素化合物としては、尿素の他、ポリメチロール化尿素その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、ウロン環を有するメチロール化ウロンおよびアルコキシ化メチルウロン等を挙げることができる。そして、尿素誘導体等の化合物についても上記の文献に記載されている各種樹脂状物の使用が可能である。

この架橋性化合物の使用量は、含フッ素系共重合体100重量部に対し、70重量部以下であり、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。架橋性化合物の使用量が3重量部未満では、塗布・硬化により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、70重量部を超えると、含フッ素系共重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、しかも硬化膜が低屈折率のものとならず、硬化物が脆いものとなる場合がある。

樹脂層（d）には、耐擦過性を付与するためにシリカ微粒子、または／およびシランカップリング剤、または／およびアルコキシシリル基を有するフッ素樹脂を含むことが好ましい。

シリカ微粒子成分は、乾式シリカ、湿式シリカ、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含有させることが好ましく、更にはコロイド状に分散したシリカ微粒子を含有させるのが好ましい。

該シリカ微粒子の粒径は平均1次粒子径（球相当径：BET法）が0.001～0.2 $\mu$ mのものが一般に使用できるが、好ましくは0.005～0.15 $\mu$ m

mの粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、かかる好ましい範囲であると生成被膜（樹脂層（d））の透明性が低下することはない、一方、表面硬度を向上させることもない。また、該シリカ微粒子の形状は、球状、数珠状が好ましく用いられる。

該シリカ粒子は平均粒子径が異なる2成分以上の粒子を用いることができる。

該シリカ微粒子は、表面処理を施して用いることもできる。表面処理方法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理などの物理的表面処理とカップリング剤を用いての化学的表面処理があるが、化学的処理が好ましく用いられる。化学的処理に用いられるカップリング剤としては、シランカップリング剤が特に好ましく用いられる。

シリカ微粒子由来の成分は固形分比で5～50%、さらには5～40%、特に5～30%とするのが好ましい。シリカ微粒子由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層（d）の表面硬度が十分であり、一方、透明性および低反射率などの光学特性も優れたものとなる。

シランカップリング剤成分は、一般式 $R(1)_a R(2)_b SiX_{4-(a+b)}$ で表される化合物ないしはその加水分解生成物である。ここで、 $R(1)_a$ 、 $R(2)_b$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、ないしシアノ基などを有する炭化水素基である。Xはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基である。a、bは各々0、1または2でかつ $a+b$ が1、2または3である。

シランカップリング剤由来の成分は固形分比で5～70%、さらには15～65%、特に20～60%とするのが好ましい。シランカップリング剤由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層（d）の表面硬度が十分であり、一方、透明性および低反射率などの光学特性も優れたものとなる。

アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂は、一般式 $R(3)_c R(4)_d SiX_{4-(c+d)}$ で表される化合物ないしはその加水分解物生成物である。ここで、 $R(3)_c$ 、 $R(4)_d$ は各々フッ素置換したアルキル基、アルケニル基、アリル基、メタクリルオキシ基、ないし（メタ）アクリロイル基を有する炭化水素基

である。Xはアルコキシシル基、アルコキシアルコキシシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基である。c、dは各々0、1、2または3でかつ $a + b$ が1、2または3である。

アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂由来の成分は固形分比で20～90%、さらには25～80%、特に30～70%とするのが好ましい。アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層(d)の透明性および低反射率の光学特性が良好で、一方、樹脂層(d)の表面硬度も優れたものとできる。

本発明で樹脂層(d)を形成する際に、塗布液の硬化を進めるために硬化触媒を使用してもよい。硬化触媒としては、シランカップリング剤の縮合反応を促進するものが好ましく、このようなものとして酸化合物を挙げることができる。これらの中でルイス酸化合物が好ましい。ルイス酸化合物の例として、アセトアセトキシアルミニウム等の金属アルコキシドや金属キレートを挙げることができる。この硬化触媒の量は、適宜決定することができるが、例えば、シランカップリング剤100重量部に対して、通常、0.1～10重量部である。

本発明では樹脂層(d)を形成する際に、更に必要に応じて、例えば、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、レベリング剤等の各種添加剤を含有してもよい。

本発明の積層フィルムが高透明性となるためには、ヘイズを3%未満とするものであり、好ましくは2.7%未満である。ヘイズが3%以上であると、透明性が不十分になりやすい。

本発明における樹脂層(d)表面が良好な耐擦過性となるためには、樹脂層(d)表面に微細な凹凸を有することが必要である。該凹凸による表面粗さと耐擦過性との関係は、次のような作用機構によるものと考えられる。つまり微細凹凸面にあつては、この凹凸面をスチールウール等で摺動すると、スチールウール先は凸部分のみと接して摺動されることとなり、樹脂層(d)表面との接触面積が必要最小限に抑えられ、その結果、特に耐擦過性が向上することになる。

該樹脂層(d)表面の該凹凸の算術平均粗さRa値の範囲は、0.003 $\mu\text{m}$ 以上、0.025 $\mu\text{m}$ 以下が必須である。より好ましくは0.004 $\mu\text{m}$ 以上、0.022 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.004 $\mu\text{m}$ 以上、0.020 $\mu\text{m}$ 以



下である。該凹凸の平算術均粗さ  $R_a$  値がこの範囲を超えると、樹脂層 (d) のヘイズが高くなり、透明性を低下させる。また該凹凸の算術平均粗さ  $R_a$  値が、この範囲未満では、耐擦過性を向上させにくくなる。

本発明における樹脂層 (d) 表面に微細凹凸を形成するため、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン、ガラスビーズ、酸化アルミ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含有させることが好ましく、更に好ましくはコロイド状に分散したシリカ微粒子を含有させる。特に好ましくはシリカ微粒子が2成分以上の粒径分布を有することにより形成することができる。例えばシリカ微粒子の平均粒子径が  $0.001 \sim 0.02 \mu m$  の粒子と平均粒子径  $0.02 \sim 0.2 \mu m$  の粒子が混在することにより微細な凹凸を形成することができる。

本発明の樹脂層 (d) 側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、該表面の反射率を2%未満とするものでり、好ましくは1.7%未満である。反射率がこの範囲を超えると、外光の写り込みが起こり易くなり、該積層フィルム表面が低反射性とはならない。

本発明の樹脂層 (d) 側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、導電層 (c) および樹脂層 (d) の屈折率と厚さの積が、対象光線（通常可視光線）の波長の  $1/4$  となるようにすることが好ましい。したがって、導電層 (c) および樹脂層 (d) においては、各層の厚さ  $d$  と屈折率  $n$  の積の4倍が  $380 \sim 780 nm$  の範囲にあることが好ましい。すなわち、該導電層 (c) および樹脂層 (d) における屈折率  $n$  と厚さ  $d$  の関係は下記の式 (1) を満足する範囲内の厚さであることが好ましい。

$$n \cdot d = \lambda / 4 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(ここで、 $\lambda$  は可視光線の波長範囲で、通常  $380 nm \leq \lambda \leq 780 nm$  の範囲となる。)

本発明の積層フィルムに低反射性が付与されるためには、導電層 (c) の厚さは  $0.01 \sim 1.0 \mu m$  であることが好ましく、更に好ましくは  $0.06 \sim 0.12 \mu m$  である。また、樹脂層 (d) の好ましい厚さ範囲は  $0.01 \sim 1.0 \mu m$  であり、更に好ましくは  $0.07 \sim 0.12 \mu m$  である。導電層 (c) および

樹脂層（d）の厚さがこの範囲外になると、上記式（1）を満足することが出来ず、樹脂層（d）側の該積層フィルム表面が低反射性とならない。

さらに、本発明の樹脂層（d）側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、樹脂層（d）の屈折率は導電層（c）の屈折率よりも小さいこと、即ち、樹脂層（d）／導電層（c）が1.0未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.6～0.95である。また、樹脂層（d）の屈折率は1.47以下であることが好ましく、更に好ましくは1.35～1.45である。屈折率が1.35未満の樹脂は作るのが現状難しく、また、屈折率が1.47より高いと反射率が高くなる。

次に、本発明の積層フィルムの製造方法について説明する。

本発明の積層フィルムは、基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性粒子を含有する導電層（c）、フッ素化合物を含有する樹脂層（d）を積層することにより製造することができる。

本発明において導電層（c）および樹脂層（d）は、各構成成分を、好ましくは溶媒で分散させた塗布液を調整し、その塗布液を基材フィルム（a）上に塗布した後、乾燥・硬化させることによって形成することができる。

本発明の導電層（c）形成において使用される溶剤としては、本発明の組成物の塗布又は印刷作業性を改善し、また粒子の分散性を改善するために配合するものであり、バインダー成分（A）を溶解するものであれば、従来から公知の各種有機溶媒を使用することができる。特に、本発明においては、組成物の粘度の安定性、乾燥性の観点から沸点が60～180℃の有機溶媒が好ましく、更に、そのうち酸素原子を有する有機溶媒が金属粒子との親和性がよいので好適である。かかる有機溶媒としては、具体的には、例えば、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトン等が好適に挙げられる。これらは単一で使用してもよく、2種類

以上を混合して用いてもよい。

また、有機溶媒の量は、塗布手段や、印刷手段に応じ作業性のよい状態の粘度に組成物になるように任意の量配合すればよいが、通常組成物の固形分濃度が60重量%以下、好ましくは、50重量%以下になる程度が適当である。通常バインダー成分(A)を有機溶媒で溶解させた溶液中に、粒子(B)を添加し、ペイントシェーカーや、ボールミル、サンドミル、三本ロール、アトライター、ホモミキサー等の分散機により分散させ、しかる後、光重合開始剤(C)を添加し、均一に溶解させる方法が適当である。

また、樹脂層(d)を形成する場合には、フッ素化合物から主としてなる硬化性組成物を、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトンから選ばれる少なくとも1種以上の溶剤に分散させた液を、塗布した後、乾燥・硬化させ樹脂層(d)を形成する方法をとることが好ましい。

この場合の溶剤の量も必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。

本発明の積層フィルムの層構成は、基材フィルム(a)の少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層(b)、導電性粒子を含有する導電層(c)、フッ素化合物を含有する樹脂層(d)を設けることが好ましい。その他の層構成の具体例としては、基材フィルム(a)の表裏両方に導電層(c)を設けてもよいが、この場合、両導電層(c)のうちの少なくとも一方の導電層(c)の上に樹脂層(d)を設けることが好ましい。また、基材フィルム(a)の片面側に複数の導電層(c)を設ける場合には、基材フィルム(a)の同じ側に、最表面が樹脂層(d)となるようにして複数の樹脂層(d)を設けることが好ましい。または、基材フィルム(a)に対してハードコート層(b)とは反対側の面に、下塗り層、透明導電層(c)を設けてもよい。または、樹脂層(d)の表面に、防湿層、保護層を設けてもよい。該防湿層、該保護層の厚さ

は、反射防止機能に影響しないようにするため、20 nm以下であることが好ましい。

本発明のディスプレイ用フィルムは、前記積層フィルムの樹脂層（d）の反対面の基材フィルム（a）側に粘着層または接着層を設け、粘着層または接着層面に保護フィルムを貼着したものである。

粘着層または接着層としては、2つの物体をその粘着または接着作用により接着させるものであれば特に限定されない。粘着層または接着層を形成する粘着剤または接着剤としては、ゴム系、ビニル重合系、縮合重合系、熱硬化性樹脂系およびシリコン系などを用いることができる。この中で、ゴム系の粘着剤または接着剤としては、ブタジーン-スチレン共重合体系（SBR）、ブタジーン-アクリロニトリル共重合体系（NBR）、クロロプレン重合体系、イソブチレン-イソプレン共重合体系（ブチルゴム）などを挙げることもできる。ビニル重合系の粘着剤または接着剤としては、アクリル樹脂系、スチレン樹脂系、酢酸ビニル-エチレン共重合体系および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系などを挙げることもできる。縮合重合系の粘着剤または接着剤としては、ポリエステル樹脂系を挙げることもできる。熱硬化樹脂系の粘着剤としては、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、ホルマリン樹脂系などを挙げることもできる。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用しても良い。

さらに、粘着剤または接着剤は、溶剤型と無溶剤型のいずれでも使用することができる。粘着層または接着層の形成は、上記のような粘着剤または接着剤を用いて、塗布等通常行なわれている技術を用いて実施される。さらに、粘着層または接着層に着色剤を含有させても良い。これは、粘着剤または接着剤に、例えば、顔料や染料などの色素を含有した着色剤を混合して用いることによって容易に達成される。着色剤を含有している場合、積層フィルムとして550 nmでの光線透過率が40～80%の範囲内であることが望ましい。また、特にプラズマディスプレイフィルター用として用いられる場合、透過光がニュートラルグレーまたはブルーグレーであること、ディスプレイの発光色の色純度およびコントラストの向上させることが要求されているので、色素を含有した粘着層または接着層を用いることにより達成できる。

保護フィルムを構成する樹脂素材は、特に限定されるものではなく、公知のプラスチック基材フィルムに用いられる樹脂素材の中から適宜選択して用いることができる。このような保護フィルム用の樹脂素材として、例えば、エステル、エチレン、プロピレン、ジアセテート、トリアセテート、スチレン、カーボネート、メチルペンテン、スルフォン、エーテルエチルケトン、ナイロン、アクリレート、脂環族オレフィン系などから選ばれる一つを構成単位とするポリマーまたは共重合ポリマーが挙げられる。

これらの樹脂素材の中でポリエチレン、ポリプロピレンなどのエチレン、プロピレン系、ポリエチレンテレフタレート等のエステル系から選ばれる一つを構成単位とするポリマーまたは共重合ポリマーが、好ましく用いられる。特に、透明性、機械特性の点から、エステル系を構成単位とするポリマーからなる基材フィルム特に好ましい。

本発明のディスプレイ用フィルターは、上記、ディスプレイ用フィルムの粘着層または接着層を介して、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極線管表示装置（CRT）、ポータブルデジタルアシスタント（PDA）などのディスプレイ面の表示面および／またはその前面板の表面に貼着することにより得られる。

本発明のディスプレイ用フィルムの粘着層または接着層を介して、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極線管表示装置（CRT）、ポータブルデジタルアシスタント（PDA）などのディスプレイ面の表示面に貼着することによりディスプレイを得ることができる。

前記のようにして作成された積層フィルムとディスプレイ表示面および／またはその前面板の表面とを密着させる手段は特に限定されないが、例えば、ディスプレイ表示部材もしくは基材フィルム（a）に粘着層または接着層を塗布乾燥させ、積層フィルムの樹脂層（d）が表層になるように圧着ローラーなどで貼り合わせ、粘着層または接着層を介してディスプレイ表示部材と基材フィルム（a）とを接着させることにより、積層フィルムからなるディスプレイ用フィルターまたはディスプレイを得ることができる。

本発明の積層フィルムを使用することができるプラズマディスプレイパネル前面保護板（PDP前面板）の実施形態について図にもとづいて説明するが、これに限定されない。第2図は、本発明のPDP前面板の概略断面図である。積層フィルム1を基材フィルム2面側に粘着層または接着層10を介して、ガラス、アクリル、ポリカーボネートなどの透明基板9の両面にラミネートしたものである。

また、プラズマディスプレイパネル前面保護板の透明基板9と粘着層10の間に電磁波遮蔽層、近赤外遮蔽層、紫外線遮蔽層などの層を設けることができる。

次に、本発明における、評価方法、測定方法について説明する。

#### [スチールウール硬度評価]

#0000のスチールウールを用いて、 $250\text{ g f / cm}^2$ の荷重をかけ10往復したときのキズの本数を観察した。傷のレベルに応じて硬度を次の5段階に分類した（レベル5：傷無し、レベル4：1～5本傷、レベル3：5～10本傷、レベル2：10本以上傷、レベル1：全面傷）。

#### [ヘイズ測定]

スガ試験機製 直読みヘイズコンピューターを用いて測定を行った。

#### [表面抵抗値（帯電防止性）評価]

三菱油化製のHIRESTAを用いて表面抵抗値の測定を行なった。

#### [反射率測定]

日立計測製の分光光度計U-3410を用いて測定を行なった。サンプルフィルムは、320～400の耐水サンドペーパーで裏面に均一に傷を付け、黒色塗料を塗布して、裏面からの反射を完全になくした状態にし、樹脂層（d）側表面に対して入射光角度 $6 \sim 10^\circ$ で測定を行った。なお、ここでの反射率は波長領域 $380\text{ nm} \leq \lambda \leq 780\text{ nm}$ における最小値を示す。

#### [表面平均粗さ測定]

Digital Instruments社製の原子間力顕微鏡でフィルム表面形状を観察し、表面粗さの算出を行った。

#### 実施例

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

第1図は、積層フィルムの模式断面図であり、積層フィルム1は、基材フィルム2の上にハードコート層3と導電層4と樹脂層5が積層されている。

#### 実施例1

第1図に示す構成の積層フィルムを下記方法により作製した。

##### (ハードコート層3の形成)

多官能アクリル系樹脂を含む塗料（固形分50%）（JSR（株）製、KZ7224）を、厚み188 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー）からなる基材フィルム2の面上にロールコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm<sup>2</sup>を照射して塗工層を硬化させ、厚さ約10.0 $\mu\text{m}$ のハードコート層3を設けた。

##### (導電層4の形成)

錫含有酸化インジウム粒子（ITO）を含む塗料（固形分35.7%、多官能ウレタン（メタ）アクリレート／ITO粒子（平均一次粒径30nm）=18/82）（大日本塗料（株）製、EI-3）3部を、10部のn-ブチルアルコール、7部のイソプロピルアルコールに溶解した。混合物を攪拌して得た塗布液を、ハードコート層3の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm<sup>2</sup>を照射して、塗工層を硬化させ、厚さ約0.1 $\mu\text{m}$ 、屈折率 $n=1.682$ の導電層4を形成した。

##### (樹脂層5の形成)

含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分3%）（JSR（株）製、JN-7215）40部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）1部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径100nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）0.1部を、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層4の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 $\mu\text{m}$ 、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層5を形成して、第1図に示す積層構成を有する積層フィルムを作製した。

得られた積層フィルム1の樹脂層5の表面における反射率、表面抵抗値、スチールウール硬度を測定した。結果は第1表に示した。

第 1 表

	表面抵抗値 $\Omega/\square$	表面粗さ $\mu m$	スチールワール 硬度	ヘイズ %	反射率 %
実施例 1	$10^7$	0.0069	4	1.8	0.8
実施例 2	$10^7$	0.0068	4	1.9	0.8
実施例 3	$10^7$	0.0068	5	1.7	1.0
実施例 4	$10^8$	0.0069	5	1.8	1.0
比較例 1	$10^7$	0.0400	4	6.0	1.5
比較例 2	$10^7$	0.0018	1~2	1.8	0.8
比較例 3	$10^{10}$	0.0069	1	6.0	2.0
実施例 5	$10^7$	0.0069	4	1.8	0.8



## 実施例 2

第1図に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム2、ハードコート層3、導電層4までは実施例1と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分3%）（JSR（株）製、JN-7215）40部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）1部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径50nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）0.1部を、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層4の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1μm、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層5を形成した。評価結果を第1表に併せて示す。

## 実施例 3

コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13nm、固形分30%、イソプロピルアルコール分散液）13部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径50nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）3部、シランカップリング剤（テトラエトキシシラン、固形分100%）11部、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂（信越化学社製KBM7803）27.28g部、メタノール6.82部、0.01N塩酸2.25部、アセトアセトキシアルミニウム0.2部、イソプロピルアルコール230部を加え攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を24時間室温で放置後、導電層4の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1μm、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層5を形成させて、第1図に示す積層構成を有する積層フィルムを作製した。

## 実施例 4

第1図に示すとおりの構成の積層フィルムについて、基材フィルム2、ハードコート層3までは実施例1と同様の方法で形成した。次いで、錫含有酸化アンチモン粒子（ATO）を含む塗料（固形分10%、多官能ウレタン（メタ）アクリレート／ATO粒子）（JSR（株）製、TU-4005）3部を、7部のメチルイソブチルケトンに溶解した。混合物を攪拌して得た塗布液を、ハードコート層2の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0J

／cm<sup>2</sup>を照射して、塗工層を硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率 $n = 1.65$ の導電層4を形成した。次いで、実施例3と同様の方法で導電層4の上にグラビアコーターを用いて樹脂層5を形成した。評価結果を第1表に示す。

#### 比較例1

第1図に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム2、ハードコート層3、導電層4までは実施例1と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分3%）（JSR（株）製、JN-7215）40部、シリカ粒子（平均一次粒径1.4 μm）0.3部を加え、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層4の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率 $n = 1.42$ の樹脂層5を形成した。評価結果を第1表に併せて示す。

#### 比較例2

第1図に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム2、ハードコート層3、導電層4までは実施例1と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分3%）（JSR（株）製、JN-7215）40部を、導電層4の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率 $n = 1.42$ の樹脂層5を形成した。評価結果を第1表に併せて示す。

#### 比較例3

第1図に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム2、ハードコート層3までは実施例1と同様の方法で形成した。次いで、ITOゾル（平均一次粒径30 nm、固形分30%、メチルエチルケトン分散液）23部、2-メチル1[4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリプロパン-1-オン0.5部を310部の1-メトキシ-2-プロパノールに溶解し、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、ハードコート層3の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線を照射して塗工層を固化させて、厚さ約0.1 μm、屈折率 $n = 2.0$ の導電層4を形成させた。次いで、実施例1と同様の方法で導電層4の上にグラビアコーターを用いて樹脂層5を形成した。評価結果を第1表

に併せて示す。

#### 実施例 5

実施例 1 で得られた積層フィルムをガラスに貼り合わせるために、樹脂層 (d) を設けていない面に、粘着剤として AGR-100 (日本化薬 (株) 製) を用いて、ガラスと貼り合わせた後、 $1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線照射量で硬化させた。試験結果を第 1 表に併せて示す。

実施例 1 ~ 4、5 は、評価項目すべてにおいて良好な結果であった。これに対して比較例 1 は、樹脂層シリカ粒子の粒径が大き過ぎるため、平均表面粗さが高くなり、透明性と反射防止性が不十分であった。比較例 2 は、樹脂層にシリカ粒子を添加していないため、表面に凹凸を形成できずに、スチールウール硬度が不十分であった。比較例 3 は、導電層にアクリル樹脂を配合していないことで、導電層が硬化不足となり、スチールウール硬度が不十分であった。

#### 実施例 6

実施例 1 で得られた積層フィルムをガラスの両面にそれぞれ貼り合わせるために、基材フィルム (a) 面側に、波長  $595 \text{ nm}$  に吸収極大を有する色素および白色光の色度を補正する色素を含有する粘着剤を用いてガラスに貼り合わせプラズマディスプレイパネル用前面保護板を得た。

#### 実施例 7

プラズマディスプレイパネルの前面に実施例 6 のプラズマディスプレイパネル用前面保護板をセットしたところ、反射の少ない良好な画像を表示するプラズマディスプレイが得られた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の積層フィルムは、表面の反射率が低く、耐擦過性に優れ、反射防止フィルムとして好適な特性を備えている。また、この積層フィルムは、帯電防止性が高く、積層フィルムの可撓性にも優れているのでディスプレイ表面に適用される反射防止フィルムとして好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. 基材フィルム (a) の少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層 (b)、導電性粒子を含有する導電層 (c)、フッ素化合物を含有する樹脂層 (d) を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層 (d) の表面に微細な凹凸を有し、該凹凸の算術平均粗さ  $R_a$  値が  $0.003\ \mu\text{m}$  以上  $0.025\ \mu\text{m}$  以下、かつ該樹脂層 (d) 側の積層フィルム表面の反射率が 2% 未満であることを特徴とする積層フィルム。
2. 積層フィルムのヘイズが 3% 未満である請求の範囲第 1 項記載の積層フィルム。
3. 基材フィルム (a) がエステル、オレフィン、アセテート、スチレン、カーボネート、スルホン、エーテルエチルケトン、イミド、フッ素、ナイロン、アクリレート、脂環族オレフィンから選ばれる一つを構成単位とするポリマーである請求の範囲第 1 項記載の積層フィルム。
4. 基材フィルム (a) がエステル、アセテート、アクリレートから選ばれる一つを構成単位とするポリマーである請求の範囲第 3 項記載の積層フィルム。
5. 導電層 (c) の層厚みが  $0.01\ \mu\text{m}$  ~  $1.0\ \mu\text{m}$  である請求の範囲第 1 項記載の積層フィルム。
6. 導電層 (c) の導電性粒子が金属酸化物微粒子である請求項第 1 項記載の積層フィルム。
7. 導電層 (c) の導電性粒子の含有量が 70 重量% ~ 90 重量% である請求の範囲第 1 項記載の積層フィルム。

8. 樹脂層 (d) が、主鎖中にビニルエーテル構造を有する含フッ素系共重合体から構成される請求の範囲第1項記載の積層フィルム。

9. 樹脂層 (d) が、粒子径  $0.001\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$  のシリカ微粒子を含有する請求の範囲第1項記載の積層フィルム。

10. シリカ微粒子が2成分以上の粒径分布を有する請求の範囲第7項記載の積層フィルム。

11. 樹脂層 (d) が、次の一般式で表されるシランカップリング剤またはその加水分解物またはその反応物を含有してなる請求の範囲第1項記載の積層フィルム。



ここで、R (1)、R (2) は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、ないしシアノ基を有する炭化水素基である。Xはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基である。a、bは各々0、1または2で、かつ、 $a+b$ が1、2または3である。

12. 樹脂層 (d) のフッ素化合物がアルコキシシリル基を含有する請求の範囲第1項記載の積層フィルム。

13. 請求の範囲第1項記載の積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルム。

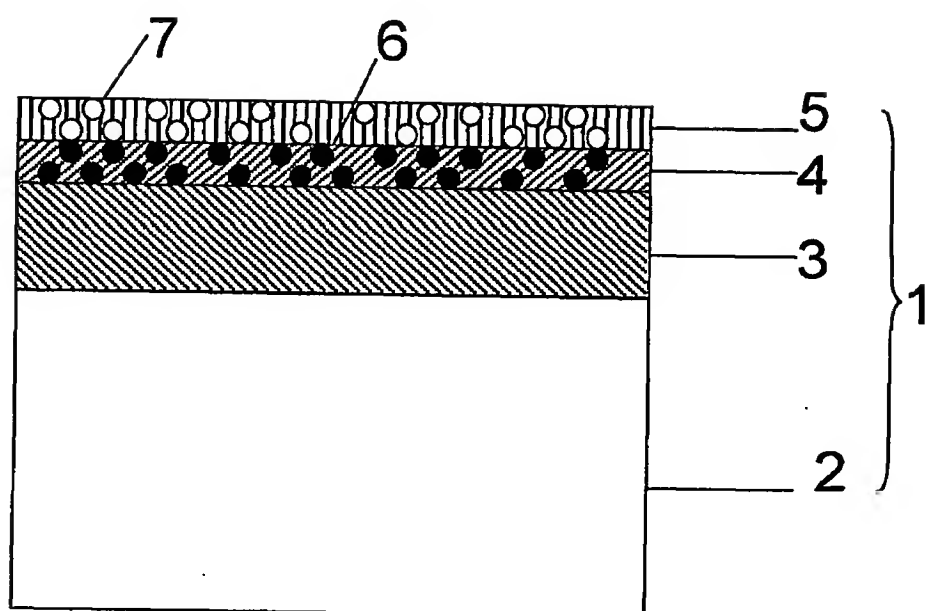
14. 請求の範囲第13項記載のディスプレイ用フィルムを用いたディスプレイ。

15. 請求の範囲第1項記載の積層フィルムを用いたディスプレイ用フィルター。

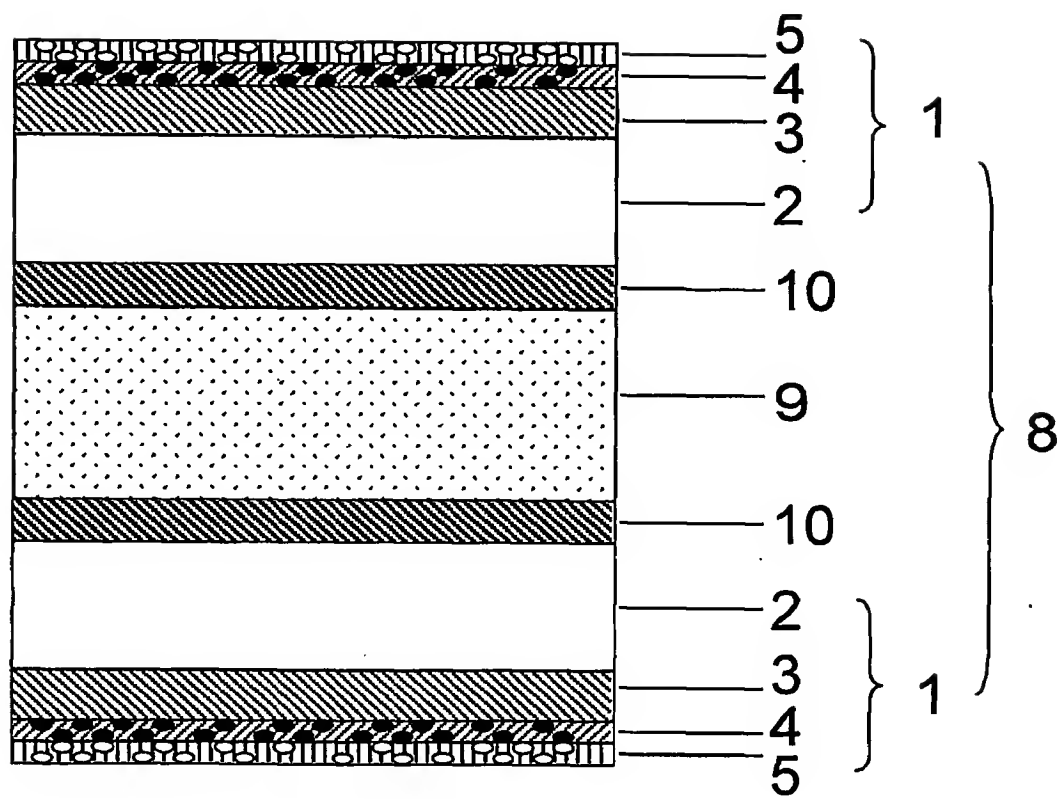
16. 請求の範囲第15項記載のディスプレイ用フィルターを用いたプラズマディスプレイパネル用前面保護板。

17. 請求の範囲第16項記載のプラズマディスプレイパネル用前面保護板を用いたプラズマディスプレイ。

第1図



第2図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/10, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/10, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-36457 A (Toray Industries, Inc.), 05 February, 2002 (05.02.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7, 13-17 8-12
Y	JP 11-130715 A (Toray Industries, Inc.), 18 May, 1999 (18.05.99), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 2000-17099 A (Toray Industries, Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text (Family: none)	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June, 2003 (13.06.03)

Date of mailing of the international search report

24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03968

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-341103 A (Toray Industries, Inc.), 24 December, 1993 (24.12.93), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 2001-228303 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 2002-82205 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10, B32B27/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-36457 A (東レ株式会社) 2002.02.05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-7, 13-17
Y		8-12
Y	J P 11-130715 A (東レ株式会社) 1999.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 吉美

印

2V

3012

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-17099 A (東レ株式会社) 2000. 01. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P 5-341103 A (東レ株式会社) 1993. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 2001-228303 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 08. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 2002-82205 A (凸版印刷株式会社) 2002. 03. 22, 全文全図 (ファミリーなし)	1-17